

10/556717

1620 RECEIVED 14 NOV 2003

DOCKET NO.: 279987US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshikazu MIYAMOTO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/06095

INTERNATIONAL FILING DATE: April 27, 2004

FOR: NORBORNENE DERIVATIVE, NORBORNENE POLYMER PRODUCED BY RING-OPENING (CO)POLYMERIZATION, AND PROCESS FOR PRODUCING THE POLYMER BY RING-OPENING (CO)POLYMERIZATION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Japan | 2003-135702 | 14 May 2003 |
| Japan | 2003-185203 | 27 June 2003 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/06095. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423
Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PCT/JP 2004/006095

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 5月14日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-135702
[ST. 10/C]: [JP2003-135702]

| | |
|-------------------|-----|
| REC'D 01 JUL 2004 | |
| WIPO | PCT |

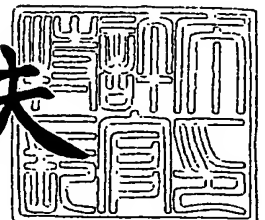
出 願 人
Applicant(s): JSR株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3047732

【書類名】 特許願

【整理番号】 J530-10474

【提出日】 平成15年 5月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール
株式会社内

 【氏名】 宮本 佳和

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール
株式会社内

 【氏名】 宮木 伸行

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール
株式会社内

 【氏名】 橋口 裕一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール
株式会社内

 【氏名】 後藤 幸平

【特許出願人】

 【識別番号】 000004178

 【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081994

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 亨

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 60061

【出願日】 平成15年 3月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9912908

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

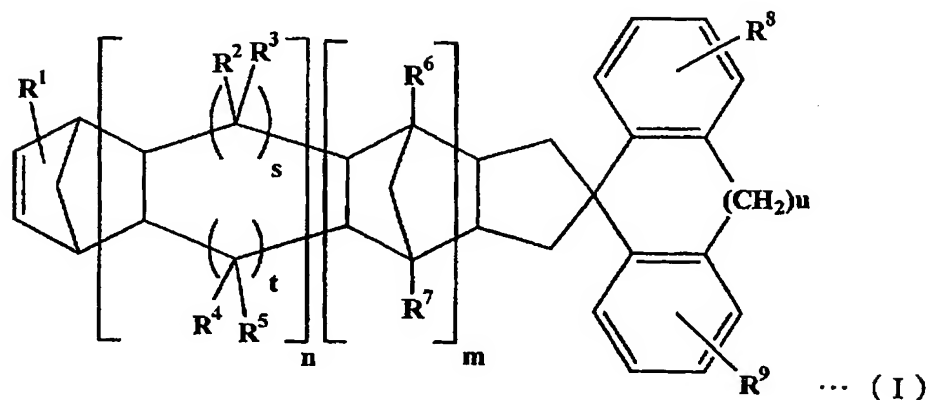
【発明の名称】 ノルボルネン誘導体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表されることを特徴とするノルボルネン誘導体；

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表わし、 s 、 t 、 u はそれぞれ独立に 0～3 の整数であり、 m および n はそれぞれ独立に 0～2 の整数である。)

【請求項 2】

前記一般式 (I) において、 n が 0 であり、かつ、 m が 0 または 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載のノルボルネン誘導体。

【請求項 3】

前記一般式 (I) において、 u が 0 または 1 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のノルボルネン誘導体。

【請求項 4】

前記一般式 (I) において、 n が 1 または 2 であり、 s および t が 1 であり、かつ、 u が 0 または 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載のノルボルネン誘導体。

導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、新規なノルボルネン誘導体に関する。詳しくは、本発明は、優れた透明性、耐熱性、低吸水性を有し、かつ複屈折の大きさや波長分散性を自在にコントロールできる環状オレフィン系重合体を製造するための前駆体モノマーとして好適に用いられる新規なノルボルネン誘導体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

環状オレフィン類をモノマーとして用いて製造される環状オレフィン系重合体は、主鎖骨格に嵩高な脂環構造を有することから非晶性となり、優れた透明性、耐熱性を示し、光弾性係数が小さく、かつ、低吸水性、耐酸性、耐アルカリ性、高い電気絶縁性などの性状を有する。このため、環状オレフィン系重合体を、ディスプレイ用途（位相差フィルム、拡散フィルム、液晶基板、タッチパネル用フィルム、導光板、偏光板保護フィルム）、光学レンズ用途、光ディスク用途（CD、MD、CD-R、DVDなど）、光ファイバー用途、光学フィルム／シート用途、光半導体封止用途などに利用することが検討されている。

【0003】

このような環状オレフィン系重合体の中でも、特に反応性の高いノルボルネン類を前駆体とする環状オレフィン系重合体の開発が中心に行われており、液晶ディスプレイ等のオプトエレクトロニクス技術の目覚ましい成長とともに、その需要量が増えている。

【0004】

一方、電卓やデジタル時計、オーディオ表示等から実用化が始まった液晶ディスプレイは、非常に薄くコンパクトで低消費電力であるという特徴を活かし、各種モバイル機器（ノートパソコン、PDA、携帯電話）、液晶テレビ、カーナビゲーション、各種液晶モニター等の様々な機器に応用されるに至っている。また、近年の情報化時代の加速により、モバイル機器にはメールのやり取りや情報サ

イトへのアクセスといった機能が重要視されており、ディスプレイにはカラー化や更なる高精細化が求められている。このような状況に伴って、用いられる材料にも自在に光学特性を制御できる等の特殊な特性が要求されるようになった。

【0005】

たとえば、近年のモバイル用液晶セルには、高機能かつ低消費電力を達成するために、反射機能と透過機能を持たせた半透過型表示方式が注目されている。この半透過型表示方式には、広い波長領域で円偏光を得るために、長波長側に向かって右上がりに位相差が大きくなるような波長分散（逆波長分散性）の材料が必要とされる。しかしながら、高分子材料から作成した位相差フィルムの多くは、長波長側に向かって位相差値が低下する傾向があり、1枚のフィルムで目的の光学特性を発現させることが困難であって、従来の環状オレフィン系重合体では要求特性を満たせなかった。このため、半透過型表示方式を達成するためには、通常、位相差フィルムを2枚積層して目的の光学特性を得る手法がとられている。しかし、この手法では、精密な角度で2枚のフィルムを貼り合わせる必要があるため、生産性が非常に悪く、さらに位相差フィルムが厚くなり、モバイル機器に应用する場合、軽量化やコンパクト化を妨げるという問題があった。

【0006】

このようにモバイル機器の小型化、軽量化が加速する状況において、1枚で逆波長分散性を示す高分子材料の開発が望まれており、光学分野での要求特性に合わせて複屈折の大きさや波長分散性を自在にコントロールできる環状オレフィン系重合体の出現が切望されている。

【0007】

【発明の目的】

本発明は、優れた透明性、耐熱性および低吸水性を有し、かつ、所望の程度にコントロールされた複屈折率および波長分散性を有する環状オレフィン系重合体の前駆体として用いることのできる、新規なノルボルネン誘導体を提供することを目的としている。

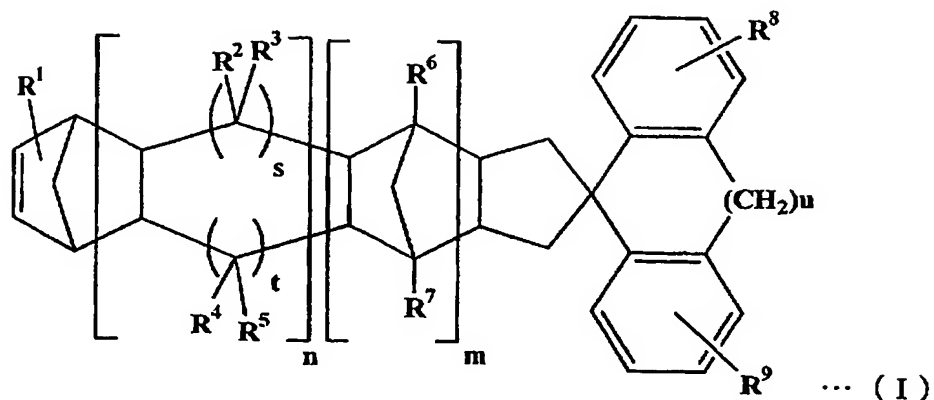
【0008】

【発明の概要】

本発明のノルボルネン誘導体は、下記一般式 (I) で表されることを特徴としている；

【0009】

【化2】



【0010】

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表わし、s、t、uはそれぞれ独立に0～3の整数であり、mおよびnはそれぞれ独立に0～2の整数である。)

【0011】

このような本発明のノルボルネン誘導体は、前記一般式 (I) において、nが0であり、かつ、mが0または1であることが好ましい。また、本発明のノルボルネン誘導体は、前記一般式 (I) において、uが0または1であることも好ましい。さらに、本発明のノルボルネン誘導体は、前記一般式 (I) において、nが1または2であり、sおよびtが1であり、かつ、uが0または1であることも好ましい。

【0012】

【発明の具体的説明】

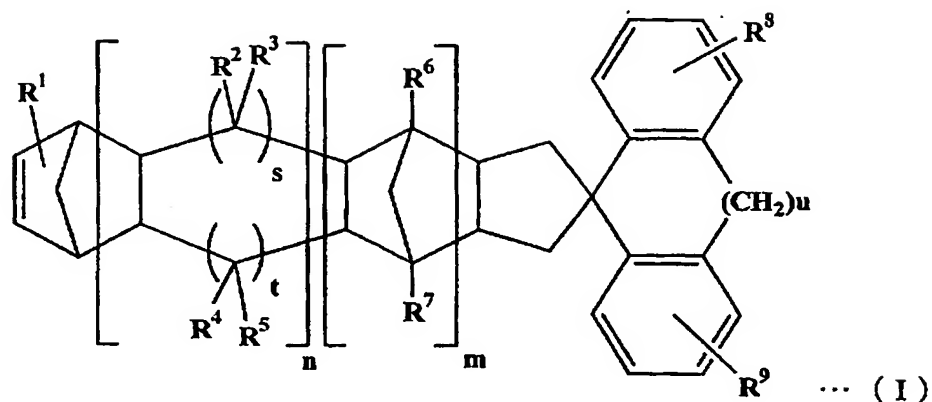
以下、本発明について具体的に説明する。

【0013】

本発明のノルボルネン誘導体は、下記一般式 (I) で表される。

【0014】

【化3】



【0015】

前記式 (I) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表わす。

【0016】

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0017】

炭素原子数1～30の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；エチリデン基、プロピリデン基等のアルキリデン基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族基等が挙げられる。これらの炭化水素基は置換されていてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、フェニルスルホニル基、シアノ基等が挙げられる。

【0018】

また、上記の置換または非置換の炭化水素基は、直接環構造に結合していてもよいし、あるいは連結基 (linkage) を介して結合していてもよい。連結基としては、例えば炭素原子数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基 (例えば、 $-(CH_2)_q-$ 、 q は 1 ~ 10 の整数で表わされるアルキレン基) ; 酸素原子、窒素原子、イオウ原子またはケイ素原子を含む連結基 (例えば、カルボニル基 ($-CO-$)、カルボニルオキシ基 ($-COO-$)、スルホニル基 ($-SO_2-$)、スルホニルエステル基 ($-SO_2-O-$)、エーテル結合 ($-O-$)、チオエーテル結合 ($-S-$)、イミノ基 ($-NH-$)、アミド結合 ($-NHCO-$)、シロキサン結合 ($-Si(R_2)O-$ (ここで、 R はメチル、エチル等のアルキル基)) ; あるいはこれらの 2 種以上が組み合わさって連なったものが挙げられる。

【0019】

極性基としては、例えば水酸基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、カルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、イミド基、トリオルガノシロキシ基、トリオルガノシリル基、アミノ基、アシル基、アルコキシシリル基、スルホニル基、およびカルボキシル基などが挙げられる。さらに具体的には、上記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられ ; カルボニルオキシ基としては、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基が挙げられ ; アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられ ; アリーロキシカルボニル基としては、例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルオレニルオキシカルボニル基、ビフェニルオキシカルボニル基等が挙げられ ; トリオルガノシロキシ基としては例えばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等が挙げられ ; トリオルガノシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられ ; アミノ基としては第 1 級アミノ基等が挙げられ、アルコキシシリル基としては例えばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。

【0020】

前記一般式 (I) において、 s 、 t 、 u はそれぞれ独立に 0～3 の整数であり、 m および n はそれぞれ独立に 0～2 の整数である。

n および m が上記値より大きくなると、高純度化が難しくなったり収率が低下したりして製造しにくくなることがある他、係るノルボルネン誘導体を用いて得られる重合体のガラス転移温度 (T_g) が高くなりすぎて延伸加工等の熱加工性が低下することがある。

【0021】

また、 s 、 t および u が上記値である本発明のノルボルネン誘導体を開環重合して得られる環状オレフィン系重合体は、逆波長分散性に特に優れるため、逆波長分散性を利用する用途においては、係るノルボルネン誘導体が好ましい。

このような本発明のノルボルネン誘導体は、前記一般式 (I) において、 n が 0 であり、かつ、 m が 0 または 1 であることが好ましい。また、本発明のノルボルネン誘導体は、前記一般式 (I) において、 u が 0 または 1 であることも好ましい。特に、一般式 (I) において、 $m = n = 0$ であって、かつ、 $u = 0$ である化合物は、比較的容易に合成でき、しかも、該誘導体を用いて得られる重合体が耐熱性と熱加工性とのバランスに優れ、さらに強靱性を兼ね備えるため好ましい。

【0022】

また、一般式 (I) において、 n が 1 または 2、好ましくは n が 1 の場合には、 $s = t = 1$ 、かつ、 u が 0 または 1 であることが好ましい。特に、 $n = 1$ であり、 m が 0 または 1 であり、 $s = t = 1$ であり、かつ、 $u = 0$ である化合物は、該誘導体を用いて得られる重合体が耐熱性と熱加工性とのバランスに優れ、さらに強靱性を兼ね備えるため好ましい。

【0023】

本発明のノルボルネン誘導体としては、たとえば、ノルボルネンジメタノールを適切な脱離基（トシル基、ハロゲン原子等）で修飾した後、フルオレンアニオンと反応させて得られるスピロ化合物等が挙げられる。

【0024】

このような本発明のノルボルネン誘導体は、具体的には、たとえば以下に示す

製造方法により得ることができる。また、本発明のノルボルネン誘導体としては、具体的には、たとえば以下に示す化合物が挙げられる。なお、本発明に係るノルボルネン誘導体は、これらの製造方法や具体例に何ら限定されるものではない。

【0025】

製造方法

本発明のノルボルネン誘導体としては無水マレイン酸とシクロペンタジエンのDiels-Alder反応物である5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物を還元させて得られるノルボルネンジメタノールを適切な脱離基（トシル基、ハロゲン原子等）で修飾した後、フルオレン誘導体アニオンと反応させて合成されるスピロ化合物等が挙げられる。5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物にはendo体とexo体の2種の異性体が存在し、この異性体構造は還元反応およびフルオレン誘導体アニオンとの環化反応においても保持されるため、本発明のノルボルネン誘導体はendo体とexo体の2種の異性体を作り分けることが可能である。無水マレイン酸とシクロペンタジエンのDiels-Alder反応によって得られる5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物は通常endo体構造を有しており、この化合物を出発原料としてendo体のノルボルネン誘導体を合成することができる。また、Kastner, K.F. et al. J. Mol. Catal.; 15; 47 (1982) に開示されているように5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物は180~200℃程度の高温で加熱することでexo体に異性化させることが出来、exo体無水物を原料としてexo体のノルボルネン誘導体を合成することが可能である。

【0026】

また、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物はシクロペンタジエンもしくはジシクロペンタジエンと密閉容器内で適切な温度条件で反応させることで任意のシクロ環構造を有するジカルボン酸無水物（以下、環状オレフィンジカルボン酸無水物）とすることができる。本Diels-Alder反応は通常150~200℃の温度条件で実施される。本反応によって生成する環状オレフィンジカルボン酸無水物から、前述の方法と全く同様にして任意のシクロ環構造を有するノルボルネン誘導体を合成することができる。

【0027】

次に環状オレフィンジカルボン酸無水物の還元方法について記す。環状オレフィンジカルボン酸無水物は種々の還元試薬を使用してジメタノール体に還元することができる。還元試薬としては、例えば、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化アルミニウムリチウム、水素化アルミニウム、水素化トリメトキシアルミニウムリチウム、水素化アルミニウムナトリウム、水素化ビス（2-メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム-無水塩化アルミニウム系、水素化ホウ素ナトリウム-三フッ化ホウ素系、ジボラン、ジボラン-ジメチルスルフィド錯体などを挙げることができる。更にRu/C、Ru₂O₅などのルテニウム触媒および活性化Cu-CrO触媒を用いて水素添加して還元することも可能である。これらのうち、エーテル、テトラヒドロフラン等の溶媒中で水素化アルミニウムリチウムを使用して還元する方法が一般的に実施され、Nelson, W.L. et al., J.Org.Chem.;40;3658 (1975)、Nagao, Yoshimitsu et al., Tetrahedron;40;8;1215(1984)などの多数の文献に5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物の還元反応の実施例が開示されている。

【0028】

環状オレフィンジカルボン酸無水物のジメタノール体はフルオレン誘導体アニオンと反応させる前に適切な脱離基（トシル基、ハロゲン原子等）で修飾する必要がある。トシル基はジメタノール体をピリジン中、室温以下の低温でp-トルエンスルホンクロリドと反応させることによって導入することができる。また、適切なハロゲン化剤（塩化チオニル、五塩化リン、三塩化リン、三臭化リン、オキシ塩化リン等）を使用してジアルコール体をジハロゲン化物にすることができる。

【0029】

本発明のノルボルネン誘導体は予め適切な塩基を使用して発生させたフルオレン誘導体アニオン中に、上記の脱離基（トシル基、ハロゲン原子等）で修飾した環状オレフィン化合物を加えることで合成することができる。本反応は低温で実施することが好ましく、通常-78℃～室温程度の温度範囲で実施される。フルオレン誘導体アニオンを生成する為に使用される塩基としては、例えば、n-ブ

チルリチウム・フェニルリチウムなどの有機リチウム、ソーダアミド・リチウムジイソプロピルアミド等の金属アミド、水酸化ナトリウム・水酸化カリウムなどの金属水酸化物、ナトリウムメトキシド・ナトリウムエトキシド・*t*-ブトキシカリウムなどの金属アルコキシドを例示することができる。Ohwada, Tomohiko J. Am. Chem. Soc.; 114; 23; 8818 (1992) には *n*-ブチルリチウムによってフルオレンアニオンを生成し、2,4-ジハロブタンと反応させてスピロ環状化合物を合成する例が、Jason, Mark E. et al., J. Org. Chem.; 56; 11; 3664 (1991) には *t*-ブトキシカリウムによってフルオレンアニオンを生成し、2,4-ジブロモブタンと反応させてスピロ環状化合物を合成する例が開示されている。

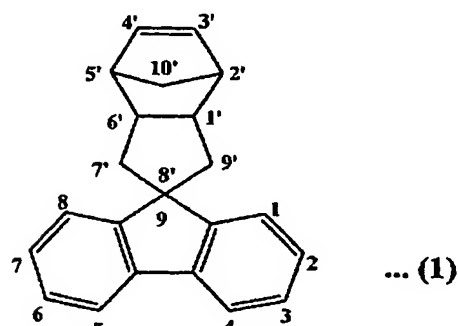
【0030】

ノルボルネン誘導体の具体例

<m=n=0で表わされるノルボルネン誘導体の例>

【0031】

【化4】

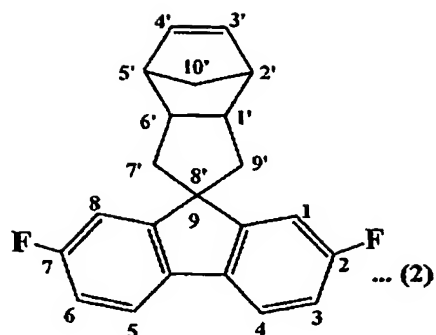


【0032】

(1) スピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0033】

【化5】

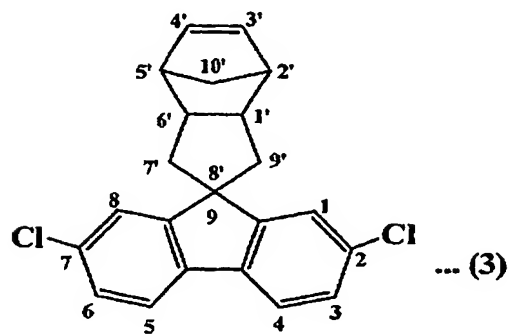


【0034】

(2) スピロ[2,7-ジフルオロフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] [3]デセン]、

【0035】

【化6】

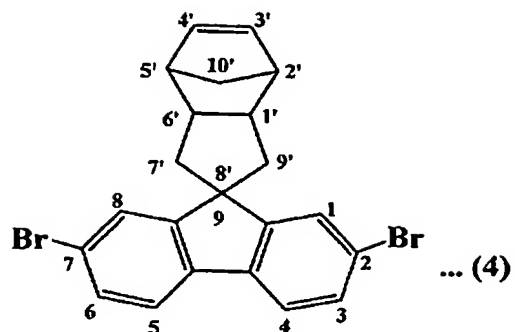


【0036】

(3) スピロ[2,7-ジクロロフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] [3]デセン]、

【0037】

【化7】

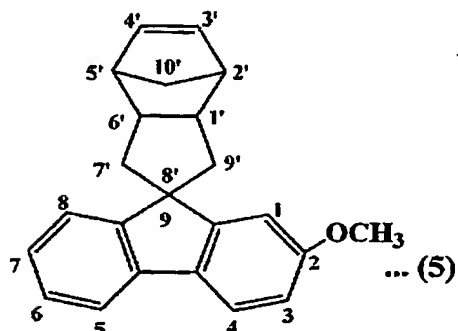


【0038】

(4) スピロ[2,7-ジブromoフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0039】

【化8】

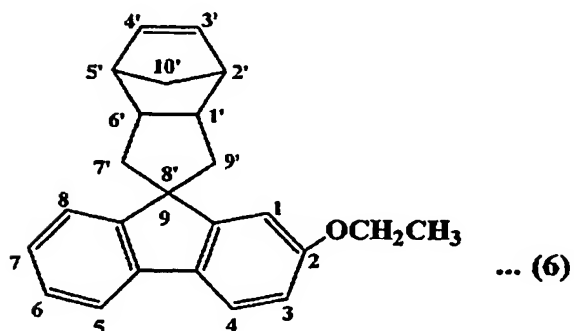


【0040】

(5) スピロ[2-メトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0041】

【化9】

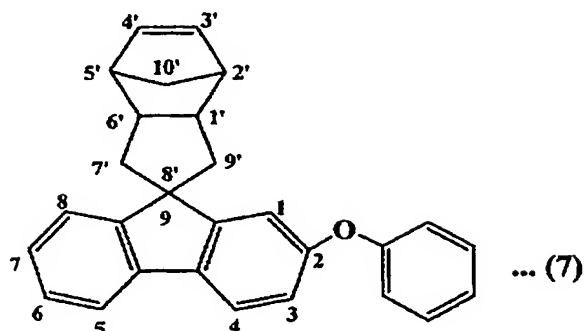


【0042】

(6) スピロ[2-エトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0043】

【化10】

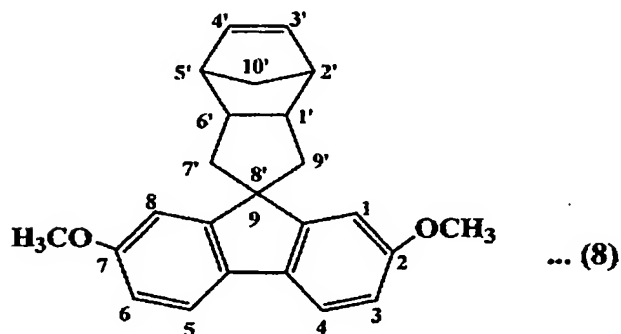


【0044】

(7) スピロ[2-フェノキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0045】

【化11】

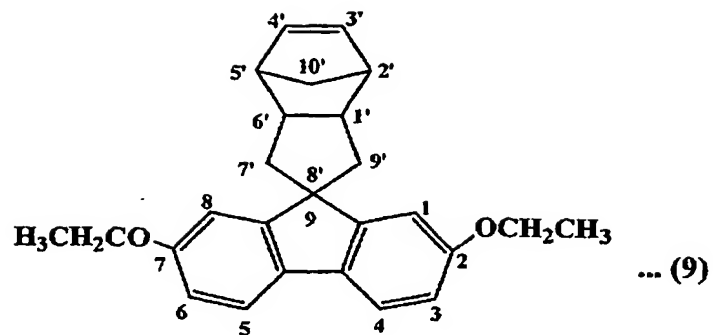


【0046】

(8) スピロ[2,7-ジメトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0047】

【化12】

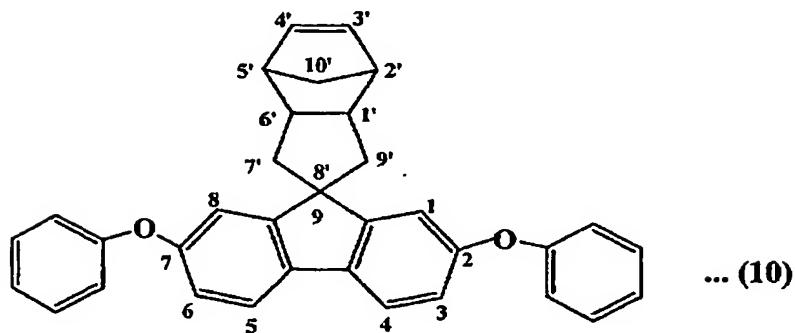


【0048】

(9) スピロ[2,7-ジエトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3] デセン]、

【0049】

【化13】

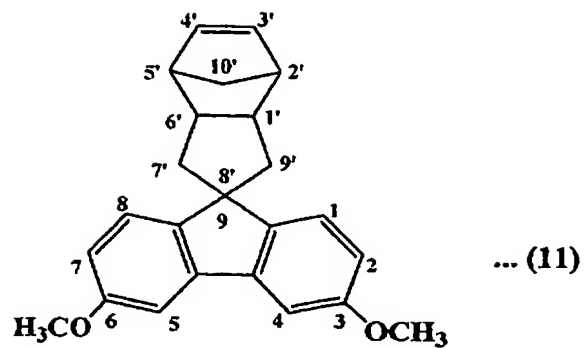


【0050】

(10) スピロ[2,7-ジフェノキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3] デセン]、

【0051】

【化14】

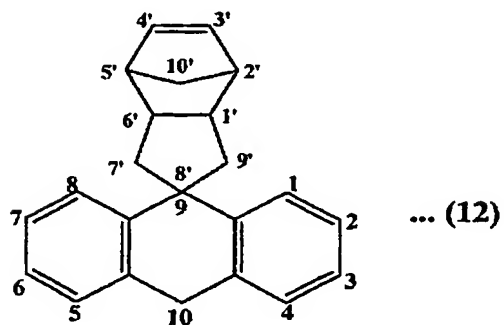


【0052】

(11) スピロ[3,6-ジメトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.12.5] [3]デセン]、

【0053】

【化15】

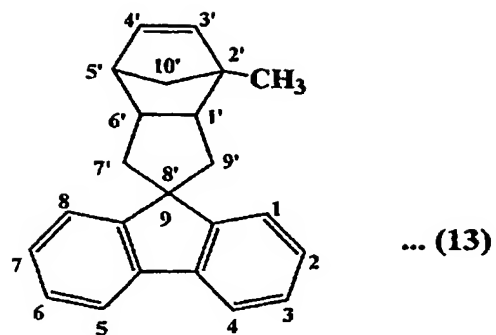


【0054】

(12) スピロ[9,10-ジヒドロアントラセン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.12.5] [3]デセン]、

【0055】

【化16】

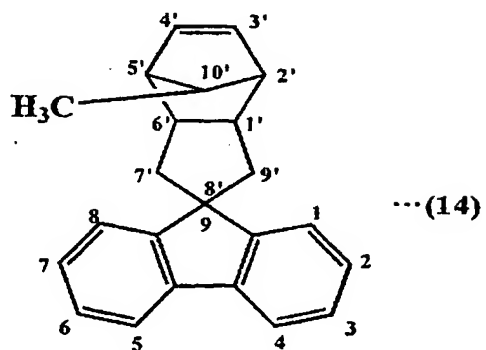


【0056】

(13) スピロ[フルオレン-9, 8'-[2]メチルトリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン],

【0057】

【化17】



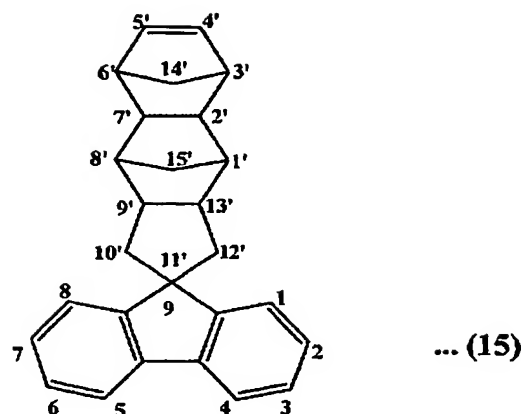
【0058】

(14) スピロ[フルオレン-9, 8'-[10]メチルトリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン],

<m=1、n=0で表わされるノルボルネン誘導体の例>

【0059】

【化18】

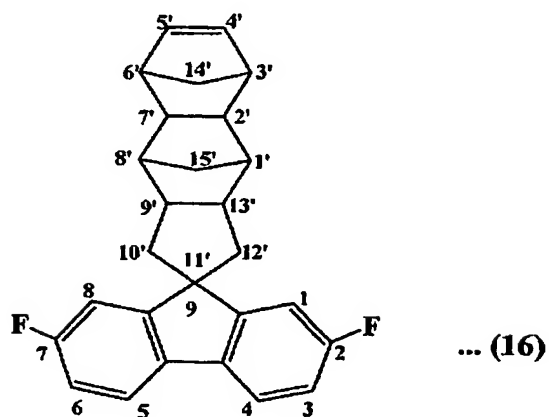


【0060】

(15) スピロ[フルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.13.6 .02.7.09.13] [4]ペンタデセン]、

【0061】

【化19】

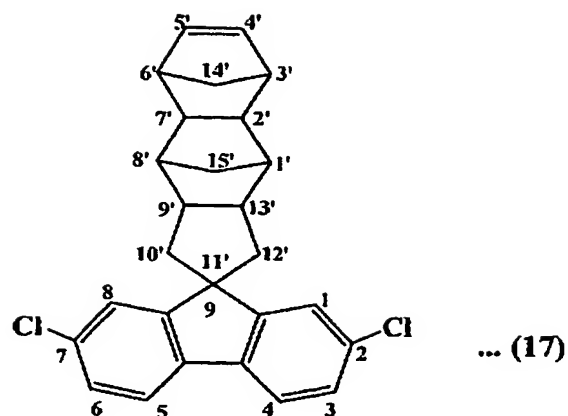


【0062】

(16) スピロ[2,7-ジフルオロフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1.13.6 .02.7.09.13] [4]ペンタデセン]、

【0063】

【化 20】

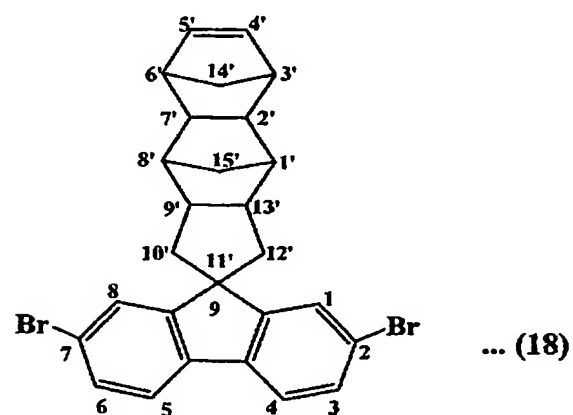


【0064】

(17) スピロ[2,7-ジクロロフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1³.6.0².7.0⁹.1³] [4]ペンタデセン]、

【0065】

【化 21】

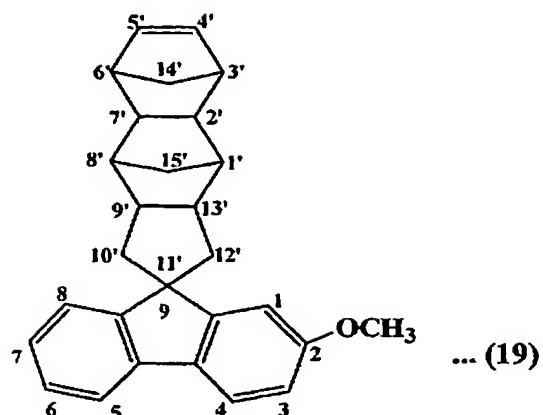


【0066】

(18) スピロ[2,7-ジブロモフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1³.6.0².7.0⁹.1³] [4]ペンタデセン]、

【0067】

【化 2 2】

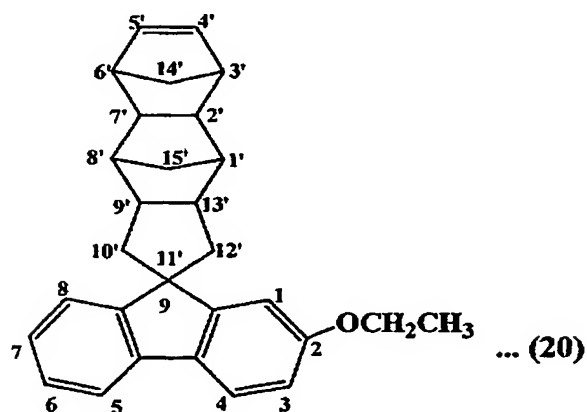


【0068】

(19) スピロ[2-メトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}] [4]ペンタデセン]、

【0069】

【化 2 3】

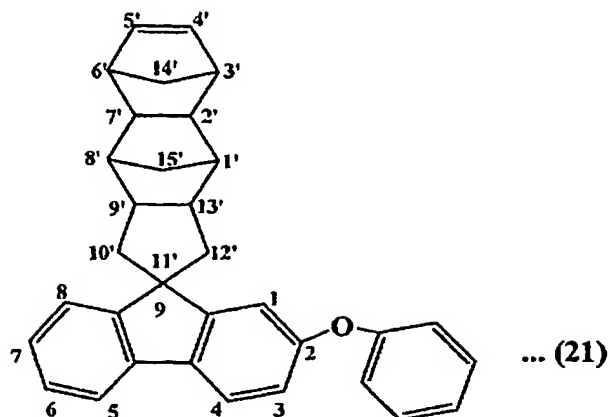


【0070】

(20) スピロ[2-エトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}] [4]ペンタデセン]、

【0071】

【化 2 4】

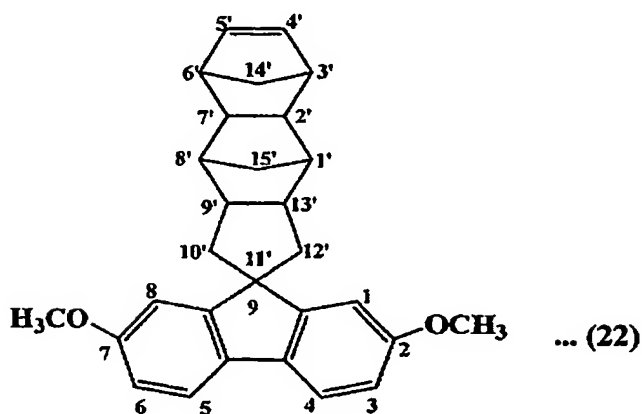


【0072】

(21) スピロ[2-フェノキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1³.6.0^{2.7}.0^{9.13}] [4]ペンタデセン]、

【0073】

【化 2 5】

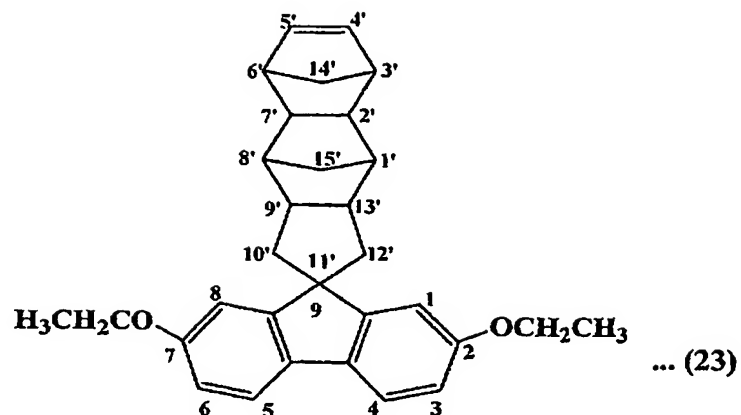


【0074】

(22) スピロ[2,7-ジメトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1³.3.6.0^{2.7}.0^{9.13}] [4]ペンタデセン]、

【0075】

【化 26】

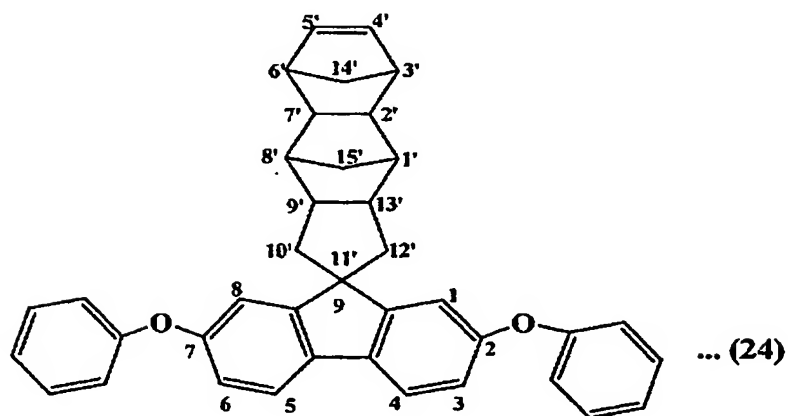


【0076】

(23) スピロ[2,7-ジエトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1.3.6 .02.7.09.13] [4]ペンタデセン]、

【0077】

【化 27】

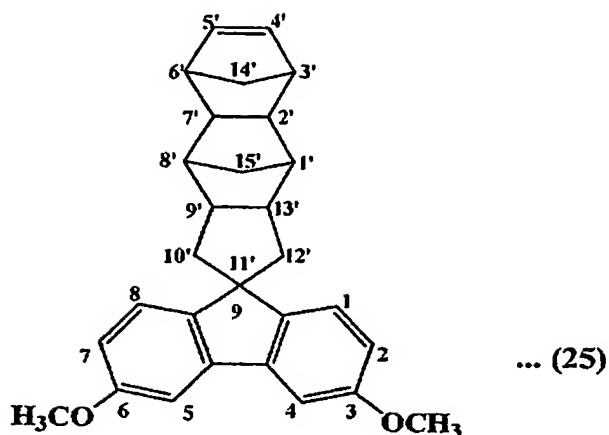


【0078】

(24) スピロ[2,7-ジフェノキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1.3.6 .02.7.09.13] [4]ペンタデセン]、

【0079】

【化 28】

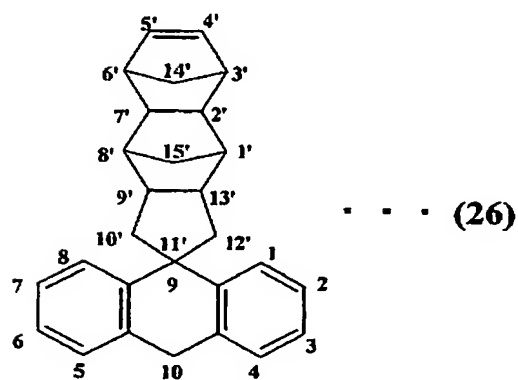


【0080】

(25) スピロ[3,6-ジメトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.13.6 .02.7.09.13] [4]ペンタデセン]、

【0081】

【化 29】



【0082】

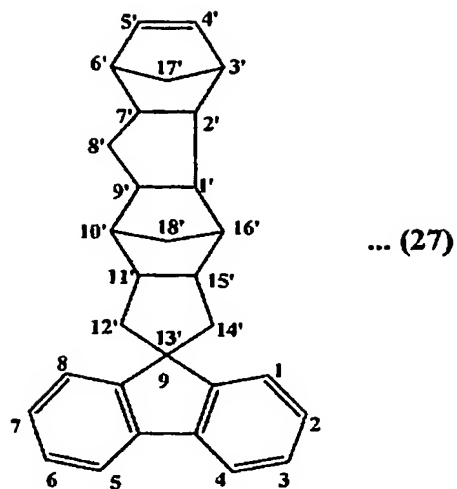
(26) スピロ[9,10-ジヒドロアントラセン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.13.6 .02.7.09.13] [4]ペンタデセン]。

【0083】

<m=1、n=1で表わされるノルボルネン誘導体の例>

【0084】

【化30】

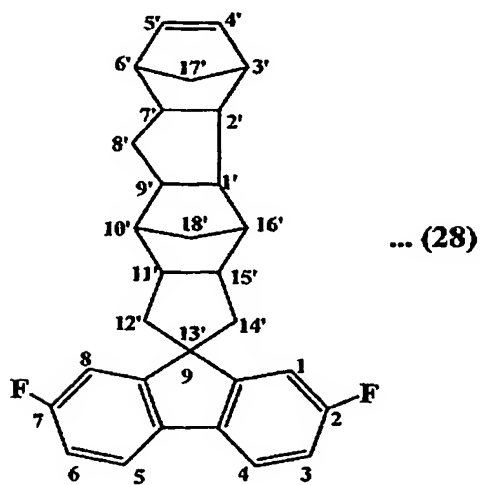


【0085】

(27) スピロ[フルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1³.6.1¹⁰.16.0². 7.0¹¹.15]] [4] オクタデセン]、

【0086】

【化31】

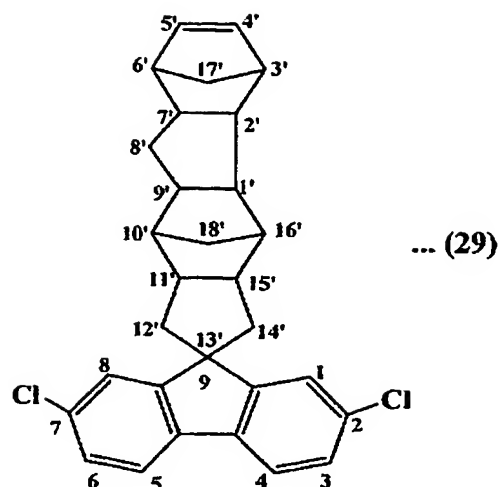


【0087】

(28) スピロ[2,7-ジフルオロフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1³.6.1¹⁰.16.0².7.0¹¹.15]] [4] オクタデセン]、

【0088】

【化 3 2】

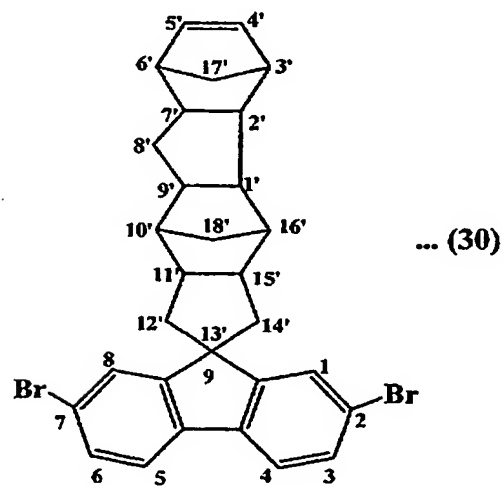


【0089】

(29) スピロ[2,7-ジクロロフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.13.6.110.16.02.7.011.15] [4] オクタデセン]、

【0090】

【化 3 3】

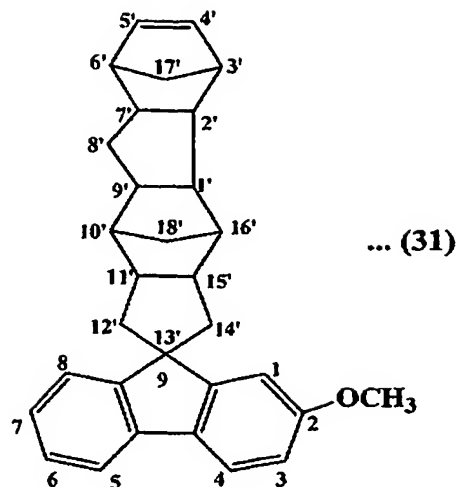


【0091】

(30) スピロ[2,7-ジブロモフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.13.6.110.16.02.7.011.15] [4] オクタデセン]、

【0092】

【化 3 4】

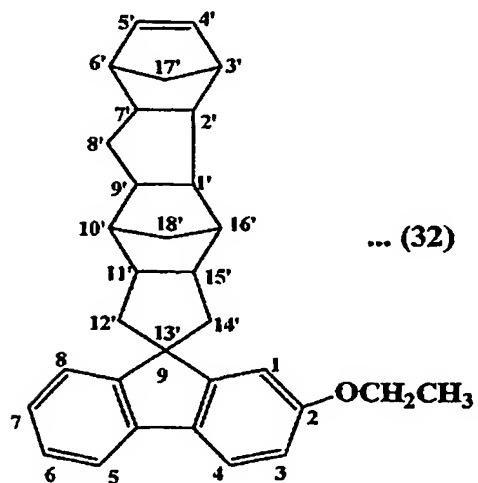


【0093】

(31) スピロ[2-メトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1³.6.1
10.16.0².7.0¹¹.15] [4] オクタデセン]、

【0094】

【化 3 5】

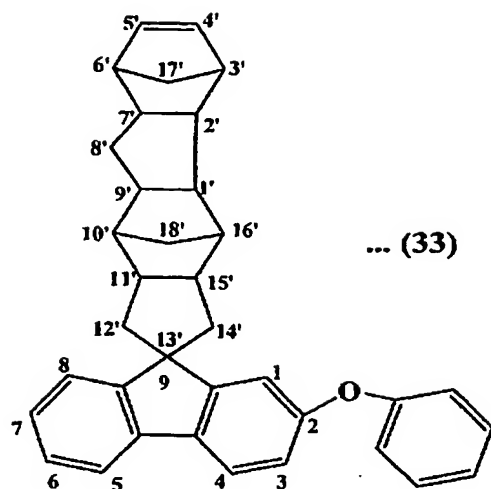


【0095】

(32) スピロ[2-エトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1³.6.1
10.16.0².7.0¹¹.15] [4] オクタデセン]、

【0096】

【化 36】

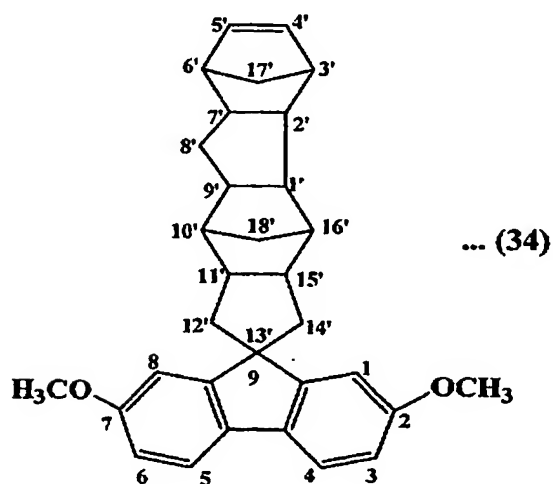


【0097】

(33) スピロ[2-フェノキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.13.6.110.16.02.7.011.15] [4] オクタデセン]、

【0098】

【化 37】

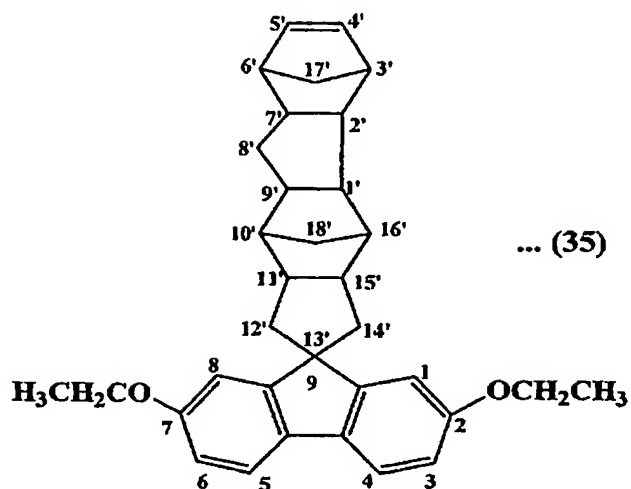


【0099】

(34) スピロ[2,7-ジメトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.13.6.110.16.02.7.011.15] [4] オクタデセン]、

【0100】

【化 38】

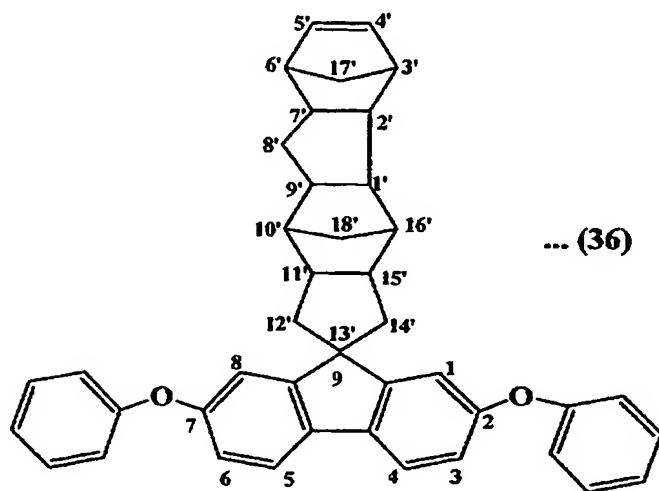


【0101】

(35) スピロ[2,7-ジエトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1³.6.1¹⁰.16.0^{2.7}.0^{11.15}] [4] オクタデセン]、

【0102】

【化 39】

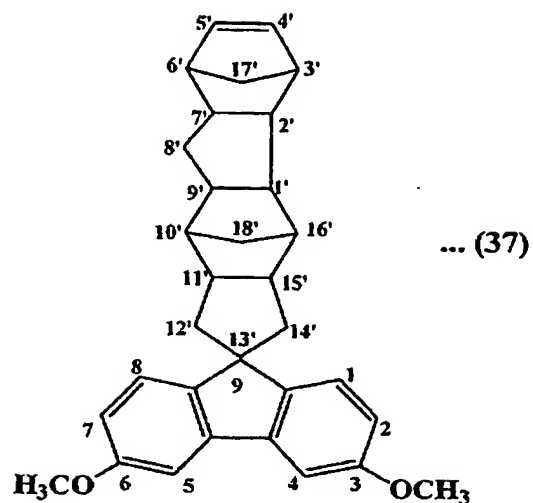


【0103】

(36) スピロ[2,7-ジフェノキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1³.3.6.1¹⁰.16.0^{2.7}.0^{11.15}] [4] オクタデセン]、

【0104】

【化 40】

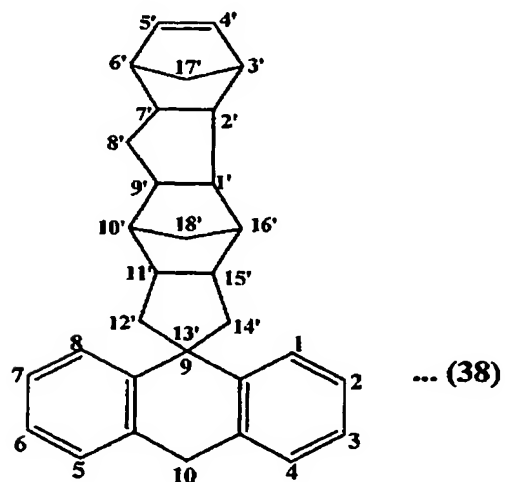


【0105】

(37) スピロ[3,6-ジメトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.13.6.10.16.02.7.011.15] [4] オクタデセン]、

【0106】

【化 41】



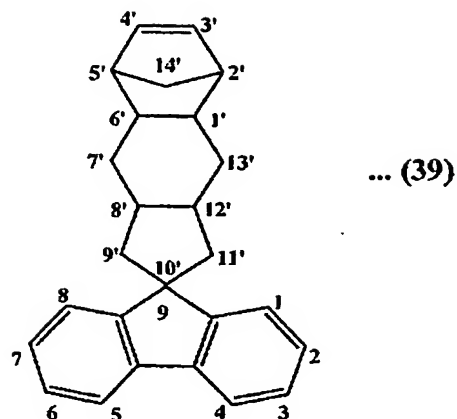
【0107】

(38) スピロ[9,10-ジヒドロアントラセン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.13.6.10.16.02.7.011.15] [4] オクタデセン]。

<m=0、n=1で表されるノルボルネン誘導体の例>

【0108】

【化 4 2】

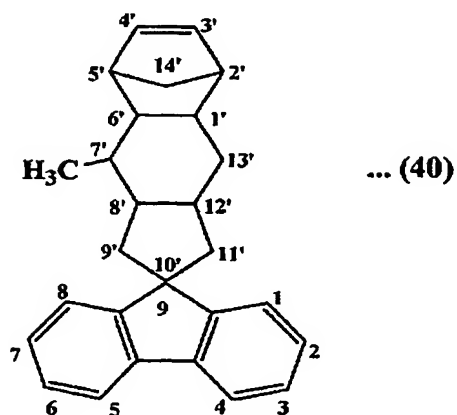


【0 1 0 9】

(39) スピロ[フルオレン-9, 10'-テトラシクロ[7.4.0.0⁸.12.12.5] [3] テトラデセン]、

【0 1 1 0】

【化 4 3】

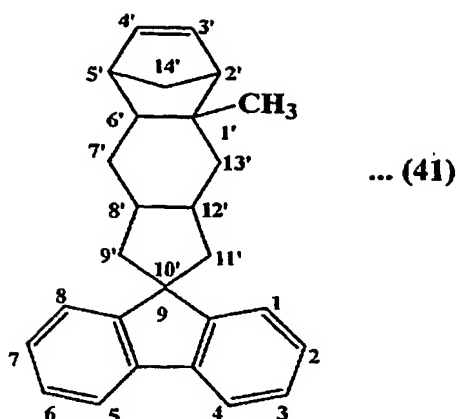


【0 1 1 1】

(40) スピロ[フルオレン-9, 10'-[7]メチルテトラシクロ[7.4.0.0⁸.12.12.5] [3] テトラデセン]、

【0 1 1 2】

【化 4 4】



【0113】

(41) スピロ[フルオレン-9, 10'-[1]メチルテトラシクロ[7.4.0.0⁸.12.1².5] [3] テトラデセン]。

【0114】

本発明のノルボルネン誘導体のうち、前記一般式 (I) において $m=n=0$ であって、かつ、 $u=0$ である化合物は、比較的容易に合成でき、しかも、該誘導体を用いて得られる重合体が耐熱性と強靱性を兼ね備える点で好ましい。

【0115】

本発明のノルボルネン誘導体は、開環重合、開環重合とそれに続く水素添加反応、付加重合、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等によって、所望の重合体とすることができる。また、本発明のノルボルネン誘導体を、必要に応じて任意の共重合可能な化合物と共重合反応させて共重合体を得る事も可能である。

【0116】

本発明のノルボルネン誘導体から合成した重合体は、優れた透明性、耐熱性、低吸水性を示し、かつ用途に応じて任意に複屈折値の大きさやその波長分散性を制御することから、光ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ (F θ レンズ、ピックアップレンズ、レーザープリンター用レンズ、カメラ用レンズ等)、眼鏡レンズ、光学フィルム/シート (ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏

光フィルム、偏光板保護フィルム、拡散フィルム、反射防止フィルム、液晶基板、EL基板、電子ペーパー用基板、タッチパネル基板、PDP前面板等)、透明導電性フィルム用基板、光ファイバー、導光板、光カード、光ミラー、IC、LSI、LED封止材などの成形材料として好適に応用することができる。

【0117】

【発明の効果】

本発明によれば、組成を適切に調整することによって、優れた透明性、耐熱性、低吸水性を示し、かつ、複屈折性や波長分散性を自在にコントロールした環状オレフィン系重合体を製造するための前駆体モノマーとして有用な、新規なノルボルネン誘導体を提供することができる。

【0118】

本発明のノルボルネン誘導体は、スピロ結合で芳香族基をシクロ環と垂直方向に固定している為、本発明のノルボルネン誘導体を用いて得られる重合体では、その含有量を適切に調整することで複屈折性、波長分散性を自在に制御することが可能である。このような本発明のノルボルネン誘導体は、光学樹脂前駆体モノマーとして非常に有用であり、これを用いて得られる重合体は、光ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ(F θ レンズ、ピックアップレンズ、レーザープリンター用レンズ、カメラレンズ等)、眼鏡レンズ、光学フィルム/シート(ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、偏光板保護フィルム、拡散フィルム、反射防止フィルム、液晶基板、EL基板、電子ペーパー用基板、タッチパネル基板、PDP前面板等)、透明導電性フィルム用基板、光ファイバー、導光板、光カード、光ミラー、IC、LSI、LED封止材等、非常に高精度の光学設計が必要とされている光学材料への応用が可能である。

【0119】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0120】

【実施例1】

<スピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1².5] [3]デセン] (exo体) の合成>

滴下ロートを取り付けた1000mlフラスコに、5-ノルボルネン-2exo-3exo-ジメタノールを30.96 g (0.2008mol) はかり取り、系内を窒素置換した。次いで、これにピリジン250ml (3.0973mol) を加え、スターラーにてよく攪拌して溶解させた。次に、予め脱水THF (テトラヒドロフラン) 130mlに溶解させたp-トルエンスルホニルクロリド84.21 g (0.4412mol) を、氷冷バスで反応系を0℃以下に保ち、十分に攪拌しながら徐々に滴下した。滴下終了後、氷冷バス中で8時間攪拌を継続して反応させた。反応終了後、反応混合物を0.12N塩酸水溶液で3回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で3回、蒸留水で3回洗浄を行い、硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、減圧、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶をn-ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒を用いて再結晶させて、白色結晶状の2exo, 3exo-ビス- (トルエン-4-スルホニルオキシ) -5-ノルボルネン44.50 gを得た。

【0121】

一方、滴下ロートを取り付けた1000mlフラスコにフルオレン18.76 g (0.1128mol) をはかり取り、系内を窒素置換した。これに脱水THF100mlを加え、スターラーにてよく攪拌して溶解させた。次にn-ブチルリチウムの1.6mol/lヘキサン溶液141mlを反応系の温度をドライアイスバス中で-78℃に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、反応系を-78℃に保持しつつ、1時間攪拌を継続した。この反応液中に、上記で得た2, 3-ビス- (トルエン-4-スルホニルオキシ) -5-ノルボルネン26.10 g (0.0564mol) を予め脱水THF 500mlに溶解させたものを、反応系の温度を-78℃に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、ドライアイスバス中で1時間攪拌を継続し、その後、冷却バスを取りのぞき、反応系が完全に室温に戻るまで攪拌を継続した(約3時間)。これに、食塩水を添加してクエンチした後、反応液を蒸留水で3回洗浄を行い、硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、減圧、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶をメタノールを用いて再結晶させたところ、薄黄色の結晶10.09 gが得られた。

【0122】

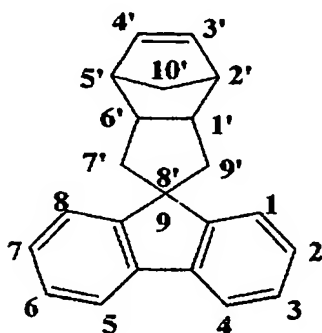
得られた結晶の¹H-NMRスペクトルを図1に、赤外線吸収(IR)スペクトルを図2にそれぞれ示す。

【0123】

この結果より、得られた結晶が、次式で表されるスピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン] (exo体) であることが確認された。

【0124】

【化45】



【0125】

【実施例2】

＜スピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン] (endo体) の合成＞

滴下ロートを取り付けた1000mlフラスコに、5-ノルボルネン-2endo-3endo-ジメタノールを50.0g (0.3242mol) はかり取り、系内を窒素置換した。次いで、これにピリジン225ml (2.7876mol) を加え、スターラーにてよく攪拌して溶解させた。次に、予め脱水THF (テトラヒドロフラン) 180mlに溶解させたp-トルエンスルホンクロリド136.0g (0.7133mol) を、氷冷バスで反応系を0℃以下に保ち、十分に攪拌しながら徐々に滴下した。滴下終了後、氷冷バス中で8時間攪拌を継続して反応させた。反応終了後、反応混合物を0.12N塩酸水溶液で3回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で3回、蒸留水で3回洗浄を行い、硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、減圧、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶をn-ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒を用いて再結晶させて、白色結晶状の2endo, 3endo-ビス-(トルエン-4-スルホニルオキシ)-5-ノルボルネン21.60gを

得た。

【0126】

一方、滴下ロートを取り付けた1000mlフラスコにフルオレン15.52g(0.0934mol)をはかり取り、系内を窒素置換した。これに脱水THF165mlを加え、スターラーにてよく攪拌して溶解させた。次にn-ブチルリチウムの1.6mol/lヘキサン溶液117mlを反応系の温度をドライアイスバス中で -78°C に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、反応系を -78°C に保持しつつ、1時間攪拌を継続した。この反応液中に、上記で得た2endo, 3endo-ビス-(トルエン-4-スルホニルオキシ)-5-ノルボルネン21.60gを予め脱水THF 500mlに溶解させたものを、反応系の温度を -78°C に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、ドライアイスバス中で1時間攪拌を継続し、その後、冷却バスを取りのぞき、反応系が完全に室温に戻るまで攪拌を継続した(約3時間)。これに、食塩水を添加してクエンチした後、反応液を蒸留水で3回洗浄を行い、硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、減圧、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶をメタノールを用いて再結晶させたところ、薄黄色の結晶5.68gが得られた。

【0127】

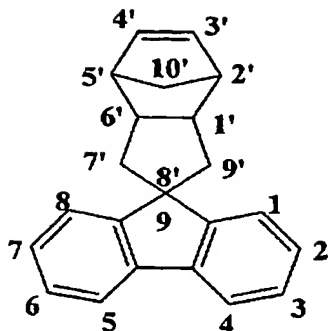
得られた結晶の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図3に、赤外線吸収(IR)スペクトルを図4にそれぞれ示す。

【0128】

この結果より、得られた結晶が、次式で表されるスピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}][3]デセン](endo体)であることが確認された。

【0129】

【化 46】



【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、実施例 1 で得たノルボルネン誘導体の ^1H -NMR スペクトルを示す。

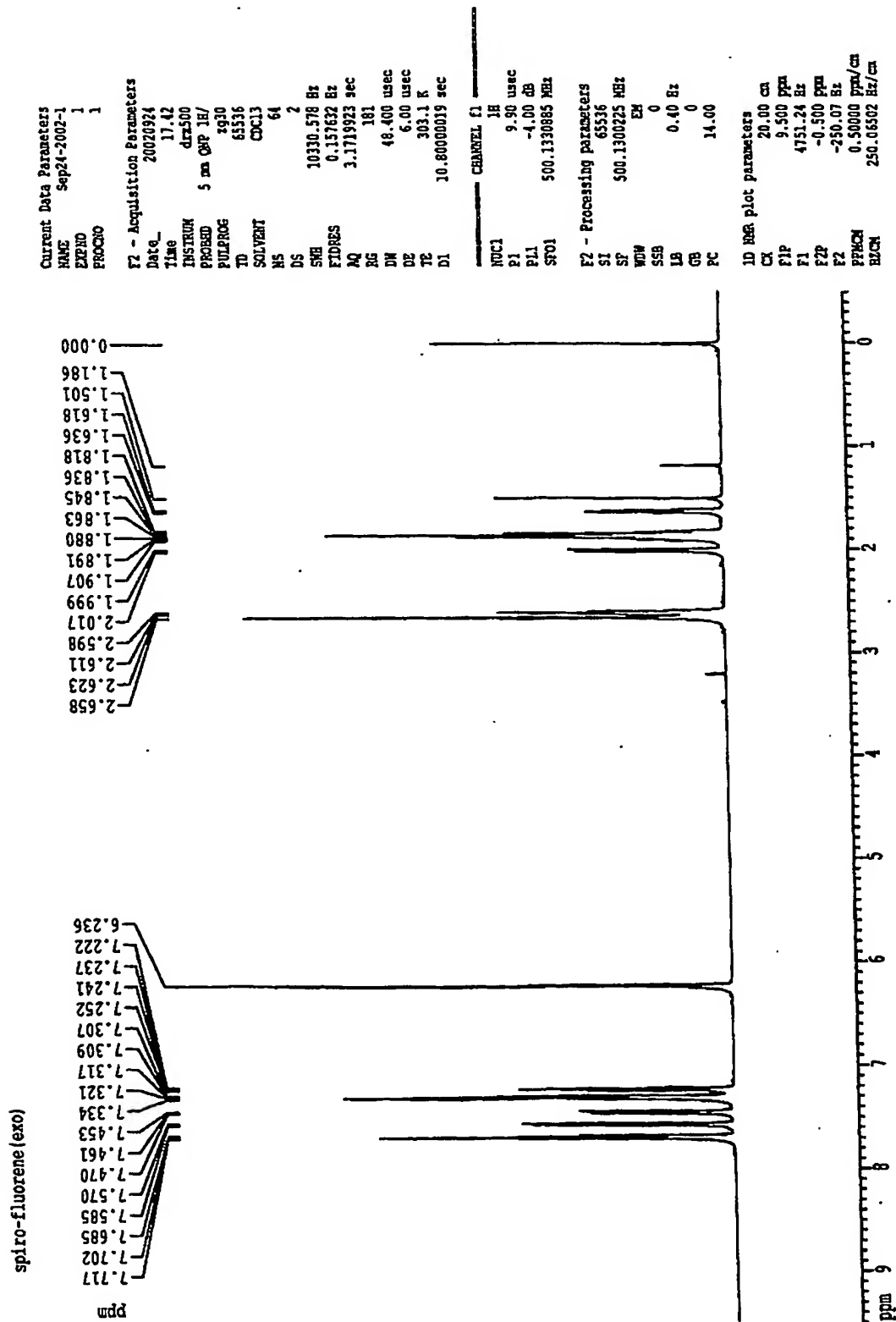
【図 2】 図 2 は、実施例 1 で得たノルボルネン誘導体の赤外吸収 (IR) スペクトルを示す。

【図 3】 図 3 は、実施例 2 で得たノルボルネン誘導体の ^1H -NMR スペクトルを示す。

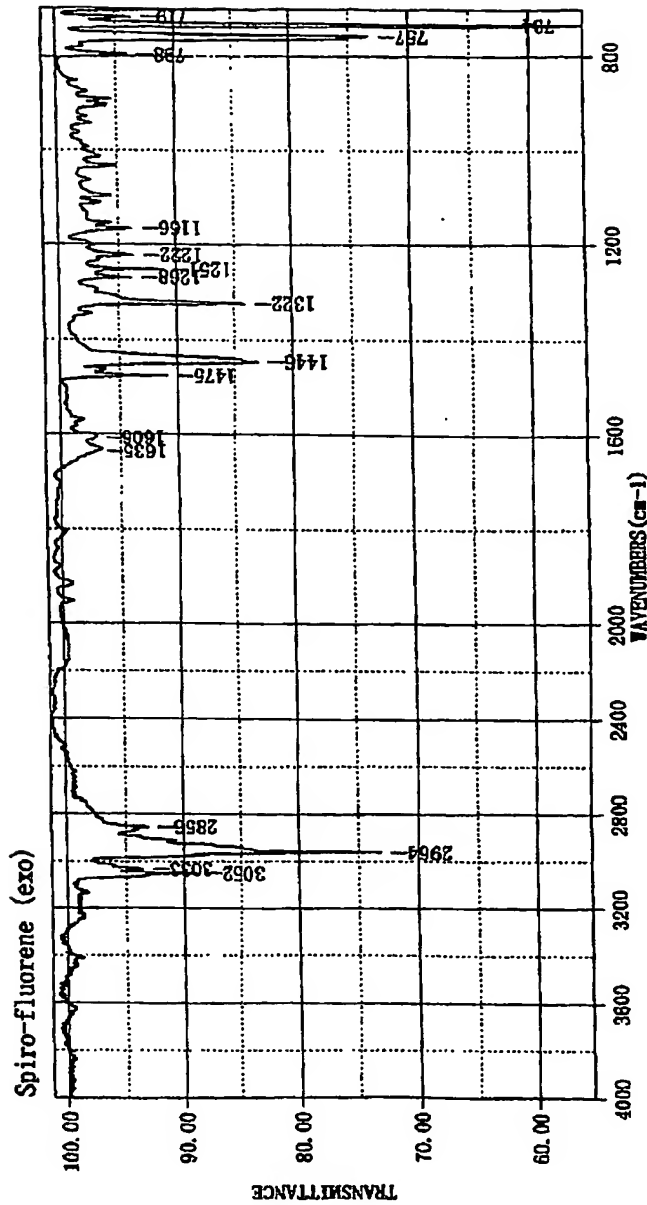
【図 4】 図 4 は、実施例 2 で得たノルボルネン誘導体の赤外吸収 (IR) スペクトルを示す。

【書類名】 図面

【図 1】

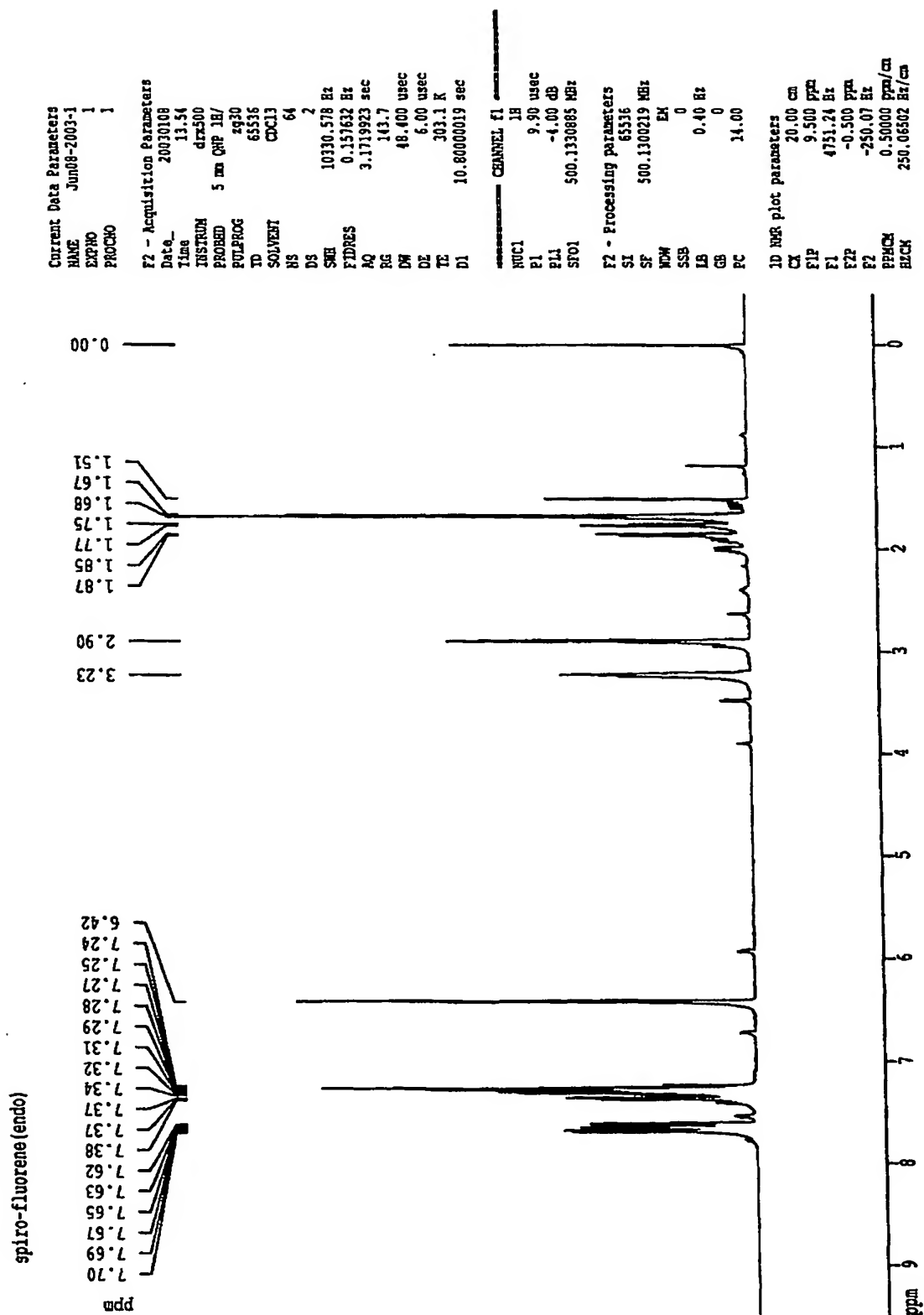


【図 2】

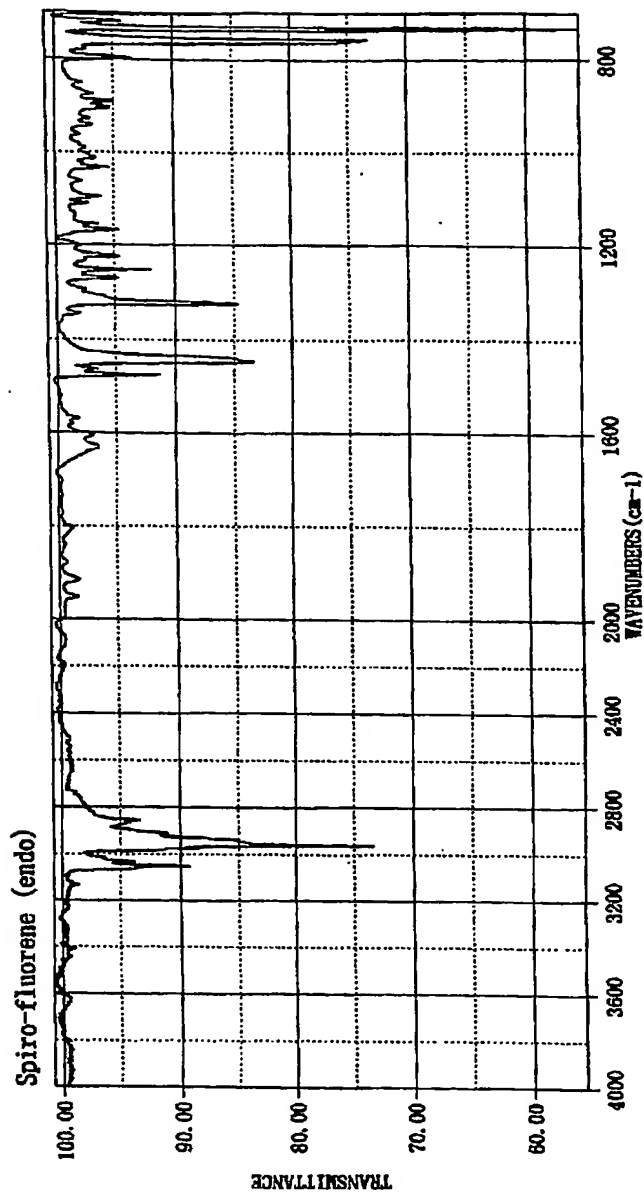


| | | | | | |
|-----------|-----------------|---------|-------|---------|-------|
| RESOL | : 4 cm⁻¹ | 3052.80 | 88.95 | 1251.59 | 91.22 |
| SCANS | : 10 | 3033.52 | 93.55 | 1222.66 | 93.72 |
| AMP/GAIN | : x4 | 2964.09 | 73.21 | 1166.74 | 93.78 |
| P. INT | : 2 cm⁻¹ | 2855.09 | 93.10 | 798.39 | 94.04 |
| BEAM | : dual | 1635.36 | 97.06 | 757.90 | 73.34 |
| S. SPEED | : TGS | 1606.43 | 97.14 | 734.75 | 55.41 |
| S. NUMBER | : 2 | 1476.30 | 80.91 | 719.33 | 93.89 |
| M. DATE | : 1/8/03 | 1446.37 | 82.99 | | |
| F. NAME | : spiroNexo.wsf | 1322.94 | 84.05 | | |
| | | 1268.95 | 93.87 | | |

【図 3】



【図 4】



```

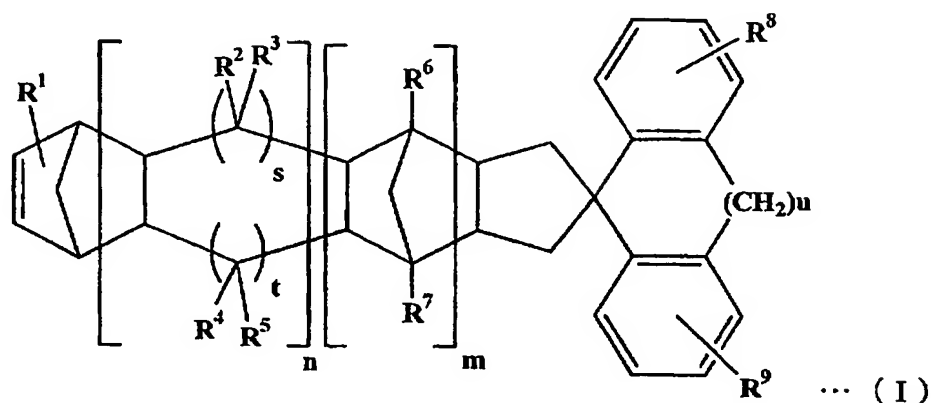
RESOL      : 4 cm-1
SCANS       : 10
AMP/GAIN    : x4
P. INT      : 2 cm-1
BEAM        : dual
S. SPEED    : TGS
S. NUMBER   : 2
M. DATE     : 1/8/03
F. NAME     : spiroBendo.wsf
    
```

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 本発明のノルボルネン誘導体は、下記一般式（I）で表されることを特徴としている；

【化1】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表わし、 s 、 t 、 u はそれぞれ独立に0～3の整数であり、 m および n はそれぞれ独立に0～2の整数である。）。

【効果】 本発明によれば、組成を適切に調整することによって、優れた透明性、耐熱性、低吸水性を示し、かつ、複屈折性や波長分散性を自在にコントロールした環状オレフィン系重合体を製造するための前駆体モノマーとして有用な、新規なノルボルネン誘導体を提供することができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 1 3 5 7 0 2 |
| 受付番号 | 5 0 3 0 0 7 9 9 4 2 3 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第二担当上席 0 0 9 1 |
| 作成日 | 平成 1 5 年 5 月 1 9 日 |

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100081994

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田
山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田 7 丁目 1 3 番 6 号 五反田
山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所

【氏名又は名称】 牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田
山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所

【氏名又は名称】 高畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田 7 丁目 1 3 番 6 号 五反田
山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所

【氏名又は名称】 鈴木 亨

次頁無

特願 2003-135702

出願人履歴情報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R 株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.